

## COLLOIDAL SILICA FOR POLISHING

**Publication number:** JP2003226865

**Publication date:** 2003-08-15

**Inventor:** NOJO HARUKI; YOSHIDA AKITOSHI

**Applicant:** EKC TECHNOLOGY KK

**Classification:**

- **international:** *B24B57/02; B24B37/00; C09K3/14; H01L21/304;  
B24B57/00; B24B37/00; C09K3/14; H01L21/02; (IPC1-  
7): C09K3/14; B24B37/00; B24B57/02; H01L21/304*

- **european:**

**Application number:** JP20020025995 20020201

**Priority number(s):** JP20020025995 20020201

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2003226865

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a colloidal silica having improved polishing speed and produced by using a tetraalkoxysilane solution as a raw material.

**SOLUTION:** This colloidal silica for polishing is produced by adjusting the pH of a colloidal silica produced from a tetraalkoxysilane e.g. by hydrolysis to 7-11.5 by the addition of one or more kinds of alkaline substances selected from ammonia, an amine, quaternary ammonium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide and lithium hydroxide to the colloidal silica and thermally aging the product at 50-300[deg.]C.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-226865  
(P2003-226865A)

(43)公開日 平成15年8月15日(2003.8.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコート <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D 3 C 0 4 7
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 3 C 0 5 8
	57/02		57/02
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-25995(P2002-25995)

(22)出願日 平成14年2月1日(2002.2.1)

(71)出願人 501119632  
イーケーシー・テクノロジー株式会社  
神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号  
R&DビジネスパークビルD棟3階  
(72)発明者 能條 治輝  
神奈川県高座郡寒川町倉見440  
(72)発明者 吉田 明利  
千葉県千葉市中央区矢作町991-176  
(74)代理人 100092783  
弁理士 小林 浩 (外5名)  
Fターム(参考) 3C047 FF08 GG20  
3C058 AA07 CA01 CB03 DA02

(54)【発明の名称】 研磨用コロイダルシリカ

(57)【要約】

【課題】 研磨速度を改善した、テトラアルコキシシラン溶液を原料として製造するコロイダルシリカの提供。

【解決手段】 テトラアルコキシシランを原料として加水分解等することにより生成した原料コロイダルシリカに、アンモニア、アミン、第四級アンモニウム水酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムからなる群から選ばれる1種以上のアルカリを加えてpHを7～11.5に調整し、更に、50℃～300℃の範囲で熟成させて研磨用コロイダルシリカを製造することにより、上記課題を解決する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】研磨用コロイダルシリカを製造する方法であって、(a)テトラアルコキシラン溶液を原料としてコロイド状のシリカ粒子を形成し、原料コロイダルシリカを生成する工程と、(b)前記原料コロイダルシリカに、アンモニア、アミン、第四級アンモニウム水酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムからなる群から選ばれる1種以上のアルカリを加えてpHを7～11.5に調整し、50℃～300℃の範囲で熱熟成させる工程とを含むことを特徴とする研磨用コロイダルシリカの製造方法。

【請求項2】前記テトラアルコキシラン溶液が、テトラメチルオルソシリケート溶液又はテトラエチルオルソシリケート溶液である請求項1に記載の研磨用コロイダルシリカの製造方法。

【請求項3】前記アルカリが、テトラメチルアンモニウム水酸化物である請求項1又は2に記載の研磨用コロイダルシリカの製造方法。

【請求項4】テトラアルコキシラン溶液を原料としてコロイド状のシリカ粒子を形成し、アンモニア、アミン、第四級アンモニウム水酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムからなる群から選ばれる1種以上のアルカリを加えてpHを7～11.5に調整し、50℃～300℃の範囲で熱熟成させて製造されることを特徴とする研磨用コロイダルシリカ。

【請求項5】前記テトラアルコキシラン溶液が、テトラメチルオルソシリケート溶液又はテトラエチルオルソシリケート溶液である請求項4に記載の研磨用コロイダルシリカ。

【請求項6】前記アルカリが、テトラメチルアンモニウム水酸化物である請求項4又は5に記載の研磨用コロイダルシリカ。

【請求項7】半導体デバイスの層間絶縁膜、素子分離膜、窒化膜又はメタル膜を、請求項4～6のいずれかに記載の研磨用コロイダルシリカを用いて研磨することを特徴とする研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体基板、半導体デバイス等に使用するため、アルコキシランを原料として製造したコロイダルシリカを改質し、研磨効率を向上させた研磨用コロイダルシリカの提供とその研磨方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】TEOS(テトラエチルオルソシリケート)やTMOS(テトラメチルオルソシリケート)等の有機アルコキシランから、有機無機の酸やアルカリを触媒として加水分解し製造したコロイダルシリカは、ベアシリコンや半導体デバイス平坦化などに使われ始めてきた。本明細書において、コロイダルシリカとは、コロ

イドサイズのシリカ粒子が水または有機溶媒中に分散している分散液のことを指す。従来の水ガラスから製造したコロイダルシリカにはない高純度であることが有機アルコキシランから製造するコロイダルシリカの大きな特徴であり、アルカリ金属や重金属の含有を嫌う前記分野に採用すべく試みられ一部使用が始まっている。

【0003】しかしながら、これらの研磨剤を研磨に利用すると、煙霧状超微粒子シリカを分散したコロイダルシリカや、水ガラスを原料としたコロイダルシリカに比較し研磨レートがかなり遅いという大きな欠点があり、経済性を損なうものであった。この原因としては、前記のような加水分解によりシリカ粒子を生成した状態で研磨に使うため、シリカ粒子の表面の硬度が不十分であることや、エトキシ基やメトキシ基などアルコキシ基が粒子表面の一部に残存することもあるため、これが研磨効力を阻害する役割をなすことなどが挙げられる。

【0004】このため、現在、有機アルコキシランから加水分解して得られたコロイダルシリカは、主に、シリコンウェハーのファイナル研磨工程における、研磨レートが殆ど重要視されないスクラッチ傷を消すためのタッピングリュや、化学的なエッティング力を主に活用し、半導体基板のメタル膜研磨の一部に脇役的に使われるに過ぎない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、有機アルコキシランを加水分解等して製造するコロイダルシリカであって、研磨レートの早いコロイダルシリカ研磨剤の提供が望まれていた。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題について検討した結果、有機アルコキシランから得られたコロイダルシリカにアルカリを加えてpHを所定範囲に調整し、かつ、熱熟成をすることによってコロイダルシリカの研磨レートを改善できることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】即ち、本発明では、研磨用コロイダルシリカを製造する方法であって、(a)テトラアルコキシラン溶液を原料としてコロイド状のシリカ粒子を形成し、原料コロイダルシリカを生成する工程と、(b)前記原料コロイダルシリカに、アンモニア、アミン、第四級アンモニウム水酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムからなる群から選ばれる1種以上のアルカリを加えてpHを7～11.5に調整し、50℃～300℃の範囲で熱熟成させる工程とを含むことを特徴とする研磨用コロイダルシリカの製造方法が提供される。

【0008】また、本発明では、テトラアルコキシラン溶液を原料としてコロイド状のシリカ粒子を形成し、アンモニア、アミン、第四級アンモニウム水酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムか

らなる群から選ばれる1種以上のアルカリを加えてpHを7～11.5に調整し、50℃～300℃の範囲で熟成させて製造される研磨用コロイダルシリカが提供される。

【0009】本発明において、前記テトラアルコキシラン溶液は、テトラメチルオルソシリケート溶液又はテトラエチルオルソシリケート溶液であることが好ましい。

【0010】また、前記アルカリが、テトラメチルアンモニウム水酸化物であることが好ましい。

【0011】また、本発明では、半導体デバイスの層間絶縁膜、素子分離膜（STI膜）、窒化膜又はメタル膜を、上記いずれかの研磨用コロイダルシリカを用いて研磨することを特徴とする研磨方法が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の研磨用コロイダルシリカについて説明する。

【0013】本発明において、研磨用コロイダルシリカは、テトラアルコキシラン溶液を原料とし、これを加水分解等することによってコロイド状のシリカ粒子を形成させ（本明細書において、この状態のシリカ粒子分散体を「原料コロイダルシリカ」という）、これに所定のアルカリを添加してpHを整え、熟成することによって製造される。

【0014】本発明において使用されるテトラアルコキシラン溶液は、水または水溶性有機溶媒にテトラアルコキシランを含めた溶液である。このような溶液としては、テトラアルコキシランを、SiO<sub>2</sub>換算で2重量%～60重量%含むものが好ましく、5重量%～40重量%含むものが更に好ましい。

【0015】テトラアルコキシランとしては、エトキシ基、メトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基によって置換されたシラン化合物を挙げることができ、テトラメチルオルソシリケート、テトラエチルオルソシリケートを好ましく挙げることができる。特に、テトラメチルオルソシリケートは、経済的に入手でき、加水分解が早く進められるメリットがあるため、好ましい。

【0016】本発明において、テトラアルコキシラン溶液を、例えば加水分解することによってコロイド状のシリカ粒子を形成させる。より具体的には、テトラアルコキシラン溶液に、アンモニア、アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを加え、常温～約120℃の温度で攪拌することによって、シリカ粒子を形成させ、同時にシリカ粒子を成長させ、平均一次粒子径が5nm～1000nm程度のコロイド状のシリカ粒子を生成させる。粒子の大きさは、テトラアルコキシラン溶液の濃度、添加する水の量、pHや、使用するアルカリの種類、液温、加熱時間、SiO<sub>2</sub>換算濃度などで決まる。一般に、酸性側では小さい粒子が出来易く、アルカリ側では大きな粒子に生成し易い。また、一般

に、この方法ではコロイド状のシリカ粒子は数十分ないし数時間の短時間で製造することができる。

【0017】また、コロイダルシリカとして、SiO<sub>2</sub>濃度が加水分解時の濃度では低すぎる場合に、例えば30重量%～50重量%のものを得るために、単なる蒸発による濃縮や、限外ろ過膜を通して濃縮する事により得ることが出来る。また加水分解後残存しているメタノールやエタノールは通常水を加えながら単蒸留することにより溜去し、大部分を水に換えた水分散コロイダルシリカにすることが通常行われる。

【0018】本発明において、上述のように、テトラアルコキシラン溶液を原料としてコロイド状のシリカ粒子を生成して原料コロイダルシリカとし、次いで、得られた原料コロイダルシリカに所定のアルカリを加え、pHを調整して熟成する。

【0019】本発明において、pHは7～11.5に調整される。これは、シリカ粒子が更に少し大きくなり易く、表面が硬くコンパクトになるためである。pH 6以下では粒子は凝集し易く好ましくない。特に好ましいpHは8～11.0である。

【0020】原料コロイダルシリカに加える所定のアルカリとしては、アミン、第四級アンモニウム水酸化物、アルカリ一価金属水酸化物を挙げることができる。アルカリ一価金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムを挙げることができる。本発明において、デバイス基板を平坦化する際には、アルカリ金属汚染を避けることが大切であり、そのためには、有機アルカリを使うことが好ましい。中でも、第四級アンモニウム水酸化物を用いることが更に好ましく、アルカリが少量の添加で済むこと、高純度であり、アルカリ金属を含まないことから、テトラメチルアンモニウム水酸化物を用いることが特に好ましい。

【0021】従来の水ガラス法によりコロイダルシリカを得る場合と異なり、有機アルコキシランから得られるシリカ粒子は簡単に迅速に粒子成長するため、シリカ粒子の表面の硬度が不十分であった。前述したように、テトラメチルオルソシリケートを加水分解して原料コロイダルシリカを得る場合には、加水分解速度が早いために粒子成長が極めて迅速に進み、シリカ粒子の表面硬度不足の点で特に問題があった。本発明においては、アルコキシランから得られたシリカ粒子を一旦熟成に付すことにより、シリカ粒子表面が熱とアルカリにさらされ、コンパクトに緻密になり、硬度が増すため、研磨速度の優れたコロイダルシリカを得ることができる。熟成は、50℃～300℃の範囲でなされる。熟成の好ましい温度はより高い温度が好ましいが、使う容器の材質や経済性を考慮し決められる。通常120℃～250℃が好ましい熟成温度である。熟成する時間は目的に応じてかなり異なるが、通常は3時間～48時間で殆ど目標は達成出来る。熟成温度が高く、処理時間が長

いほど、表面が硬く研磨レートの早いコロイダルシリカを調製することができる。しかし、コロイダルシリカが凝集し、ゲル化しやすくなるので、条件を選ぶ必要がある。

【0022】熱熟成をする際に用いられる装置としては、外部から容器壁面に熱を加えられる構造で、処理温度が100℃以下ならば、樹脂ライニングやSUS材料の容器を有する装置を用いることができ、120℃～300℃であれば、ガラスライニングやSUS材料の容器を有する装置が使われる。加熱熱源は、170℃以下なら、工場内で通常使われている加熱水蒸気が好んで使われ、170℃～300℃ではヒーターや熱媒を使用し、使用する圧力や溶液の性質に相応した圧力容器で、SUS材料のものを使うことができるが、ガラスライニングのものも使うことができる。このとき、攪拌機の羽根も同じ材質のものを使うことが好ましい。また、連続的に熱熟成処理を行う場合は、外側から熱媒で加温されているパイプライン熱熟成管で行うことができる。

【0023】本発明において、研磨用コロイダルシリカには、その効果を妨げない範囲内で、各種添加剤を併用することができる。例えば、界面活性剤、流動性調整剤、酸化剤、防食剤、腐食剤、緩衝溶液、キレート化剤等を挙げることができる。

【0024】本発明の研磨用コロイダルシリカは、半導体デバイス基板上のシリカや、有機IOWK化合物の層間絶縁膜、SiO<sub>2</sub>からなる素子分離膜(STI膜)、窒化膜、Cu、W、Alなどメタル膜の研磨に好適に用いることができる。

【0025】本発明の研磨用コロイダルシリカは、化学的機械研磨(Chemical Mechanical Polishing:以下「CMP」という)用の装置の研磨布に担持させて、基板上に形成された膜を研磨する。本発明にかかる研磨用コロイダルシリカの使用は、常法に従って行うことができる。研磨布としては一般的な不織布、発砲ポリウレタン、多孔質フッソ樹脂などを使用することができ、特に制限がない。また研磨布には研磨剤が溜まるような溝加工を施すことが好ましい。

【0026】例えば、上部に基板を保持しながら回転を与える駆動装置を備えたトップリングと、これに対向する下部のポリッシングパッド(研磨布)が貼付されている回転し得る研磨定盤からなるCMP装置を使用し、当該研磨布や固定砥粒定盤上に本発明にかかる研磨用コロイダルシリカを担持させ、これを研磨布の上に供給しながら、回転している基板と接触させ、研磨圧力50gf/cm<sup>2</sup>～500gf/cm<sup>2</sup>程度で、基板上に形成された上記膜を研磨して、その平坦化を行う。上記トップリングや研磨定盤の回転数には制限ではなく、通常採用し得る回転数を挙げができる。例えばトップリングで30rpm～200rpm程度、研磨定盤で30rpm～200rpm程度など採用することができる。前記回

転する定盤の代わりに、キャタピラーの如く移動する帶状のパッドも使用出来る。

#### 【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。ただし、本発明は、下記の実施例に制限されるものではない。

#### 【0028】実施例1

外部湯浴付き10リットル三口反応フラスコに、エチアルコール7.14リットルを入れ、20%アンモニア水350mlを入れ攪拌して、テトラエチルオルソシリケート(TEOS)763gを添加し、25℃で3時間攪拌を続けた。その後、外部を湯浴で100℃とし、真空ポンプで反応フラスコ内を減圧にし、水3600mlを順次加え濃縮しながらアルコール溶媒を除去し、水を分散媒としたSiO<sub>2</sub>含有量20重量%のコロイド状シリカ粒子分散体1.1kgを得た。これを水で希釈し、SiO<sub>2</sub>含有量15.0重量%、平均一次粒子径35nm、pH7.2である原料コロイダルシリカ1kgを用意した。

【0029】このようにして得られた原料コロイダルシリカに、20重量%テトラメチルアンモニウム水酸化物水溶液(TMAOH)を加え、pH10.8に調整し、密閉容器に入れ90℃で48時間熱熟成した。この結果、pHが11.1となり、シリカ粒子の平均一次粒子径は45nmへ大きくなつた。このコロイダルシリカを水で希釈し、SiO<sub>2</sub>含有量を8.0重量%とした。

#### 【0030】比較例1-1

実施例1と同様に調製したSiO<sub>2</sub>含有量15.0重量%、平均一次粒子径35nm、pH7.2である原料コロイダルシリカを用いて、これを水で希釈し、pH調整も熱熟成もせずに、そのまま、SiO<sub>2</sub>含有量8.0重量%、平均一次粒子径35nm、pH7.2のコロイダルシリカとした。

#### 【0031】比較例1-2

実施例1と同様に調製したSiO<sub>2</sub>含有量15.0重量%、平均一次粒子径35nm、pH7.2である原料コロイダルシリカに、実施例1と同様に、20重量%テトラメチルアンモニウム水酸化物水溶液を加え、水で希釈し、熱熟成しない、SiO<sub>2</sub>含有量8.0重量%、平均一次粒子径35nm、pH10.8のコロイダルシリカを得た。

#### 【0032】比較例1-3

加水分解条件で使用する20%アンモニア水350mlを380mlとした以外は実施例1と同様に調整した原料コロイダルシリカを水で希釈し、SiO<sub>2</sub>含有量8.0重量%、平均一次粒子径45nm、pH11.1の原料コロイダルシリカを得た。これを、pH調整も熱熟成もせずに、そのまま、最終的なコロイダルシリカとした。

#### 【0033】実施例2

外部湯浴付き10リットル三口反応フラスコに、エチアルコール7.14リットルを入れ、20%アンモニア水350mlを入れ攪拌して、テトラエチルオルソシリケート(TEOS)763gを添加し、25℃で3時間攪拌を続けた。その後、外部を湯浴で100℃とし、真空ポンプで反応フラスコ内を減圧にし、水3600mlを順次加え濃縮しながらアルコール溶媒を除去し、水を分散媒としたSiO<sub>2</sub>含有量20重量%のコロイド状シリカ粒子分散体1.1kgを得た。これを水で希釈し、SiO<sub>2</sub>含有量15.0重量%、平均一次粒子径35nm、pH7.2である原料コロイダルシリカ1kgを用意した。

アルコール7.34リットルを入れ、20%アンモニア水280mlを入れ攪拌して、テトラメチルオルソシリケート(TMOS)557gを添加し、40℃で1時間攪拌を続けた。放冷2時間後、外部を湯浴で95℃とし、真空ポンプで反応フラスコ内を減圧にし、水3800mlを添加しながら濃縮しアルコール溶媒を除去し、水を分散媒としたSiO<sub>2</sub>含有量12.0重量%、平均一次粒子径15nm、pH6.8である原料コロイダルシリカ1.83kgを得た。

【0034】このようにして得られた原料コロイダルシリカ1kgに、10重量%水酸化ナトリウム水溶液(NaOH)を加え、pH10.2に調整し、密閉容器に入れ120℃で8時間熟成した。この結果、pHが10.5となり、シリカ粒子の平均一次粒子径は22nmへ大きくなった。このコロイダルシリカを水で希釈し、SiO<sub>2</sub>含有量を8.0重量%とした。

#### 【0035】比較例2-1

実施例2と同様に調製したSiO<sub>2</sub>含有量12.0重量%、平均一次粒子径15nm、pH6.8である原料コロイダルシリカを用いて、これを水で希釈し、pH調整も熟成もせずに、そのまま、SiO<sub>2</sub>含有量8.0重量%、平均一次粒子径15nm、pH6.8のコロイダルシリカとした。

#### 【0036】比較例2-2

実施例2と同様に調製したSiO<sub>2</sub>含有量12.0重量%、平均一次粒子径15nm、pH6.8である原料コロイダルシリカを用いて、これを水で希釈して、SiO<sub>2</sub>含有量を8.0重量%とした。これに、実施例2と同様に、10重量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、熟成しない、SiO<sub>2</sub>含有量8.0重量%、平均一次粒子径15nm、pH10.2のコロイダルシリカを得た。

#### 【0037】実施例3

外部湯浴付き10リットル三口反応フラスコに、エチアルコール7.57リットルを入れ、20%アンモニア水90mlを入れ攪拌して、テトラメチルオルソシリケート(TMOS)511gを添加し、36℃で1時間攪拌を続けた。放冷2時間後、外部を湯浴で95℃とし、真空ポンプで反応フラスコ内を減圧にし、水3500mlを添加しながら濃縮しつつアルコール溶媒を除去し、水を分散媒としたSiO<sub>2</sub>含有量11.0重量%、平均一次粒子径10nm、pH7.7である原料コロイダルシリカ1.83kgを得た。

【0038】このようにして得られた原料コロイダルシリカ1kgに、20重量%水酸化カリウム水溶液を加え、pH9.8に調整し、密閉容器に入れ180℃で4時間熟成した。この結果、pHが10.5となり、シリカ粒子の平均一次粒子径は22nmへ大きくなった。このコロイダルシリカを水で希釈し、SiO<sub>2</sub>含有量を8.0重量%とした。

#### 【0039】比較例3-1

加水分解条件で使用する20%アンモニウム水90mlを80mlとし、加水分解温度と時間を36℃で1時間から50℃で1.5時間に変えた以外は、実施例3と同様の手法により、SiO<sub>2</sub>含有量8.0重量%、平均一次粒子径22nm、pH7.7の原料コロイダルシリカを得た。これを、pH調整も熟成もせずに、そのまま最終的なコロイダルシリカとした。

#### 【0040】比較例3-2

比較例3-1と同様に調製したSiO<sub>2</sub>含有量8.0重量%、平均一次粒子径22nm、pH7.7である原料コロイダルシリカに、実施例3と同様に、20重量%水酸化カリウム水溶液を加え、熟成しない、SiO<sub>2</sub>含有量8.0重量%、平均一次粒子径22nm、pH10.5のコロイダルシリカを得た。

#### 【0041】実施例4

外部湯浴付き10リットル三口反応フラスコに、エチアルコール7.43リットルを入れ、10%モノメチルアミン水溶液150mlを入れ攪拌して、テトラメチルオルソシリケート(TMOS)608gを添加し、45℃で2時間攪拌を続けた。放冷3時間後、外部を湯浴で95℃とし、真空ポンプで反応フラスコ内を減圧にし、水3600mlを添加しながら濃縮しアルコール溶媒を除去し、水を分散媒としたSiO<sub>2</sub>含有量24.0重量%、平均一次粒子径60nm、pH8.0である原料コロイダルシリカ1.0kgを得た。

【0042】このようにして得られた原料コロイダルシリカ1kgに、20重量%水酸化カリウム水溶液を加え、pH9.2に調整し、密閉容器に入れ250℃で1時間熟成した。この結果、pHが9.8となり、シリカ粒子の平均一次粒子径は83nmへ大きくなった。このコロイダルシリカに、10重量%炭酸水素カリウム水溶液5mlを加え、pHを9.5とし、更に水で希釈し、SiO<sub>2</sub>含有量を18.0重量%とした。

#### 【0043】比較例4-1

実施例4と同様に調製したSiO<sub>2</sub>含有量24.0重量%、平均一次粒子径60nm、pH8.0の原料コロイダルシリカを得て、これを水で希釈し、更に、実施例4と同様に、10重量%炭酸水素カリウム水溶液5mlを加え、熟成しない、SiO<sub>2</sub>含有量18.0重量%、平均一次粒子径60nm、pH7.7のコロイダルシリカを得た。

#### 【0044】比較例4-2

加水分解温度を45℃から70℃に変えた以外は、実施例4と同様の手法により、SiO<sub>2</sub>含有量24.0重量%、平均一次粒子径86nm、pH8.5の原料コロイダルシリカを得た。これに、実施例4と同様に、20重量%水酸化カリウム水溶液を加え、pH9.8に調整し、更に、10重量%炭酸水素カリウム水溶液5mlを添加し、熟成しない、SiO<sub>2</sub>含有量18.0重量%、平均一次粒子径86nm、pH9.5のコロイダルシリ

力を得た。

【0045】以上、実施例1～4及び比較例1～4について、コロイダルシリカの調製に関する諸条件を表1に示した。

<研磨速度評価>実施例1～3、比較例1～3で得られたコロイダルシリカを用いて、研磨速度評価を行った。研磨装置スピードファム製SH24型を用いて、IC1000/SUBA400のパッドを使用し、研磨圧力200g/cm<sup>2</sup>、キャリア回転数60rpm、定盤回転数60rpm、コロイダルシリカ流量200ml/minで8インチウエハー上のオゾンTEOSで作成した酸化膜のついたベタ膜を3分間研磨し、その研磨速度を測定することにより評価した。結果は、表1に示す(表中、評価①)。

【0046】表1から明らかなように、実施例1～3のコロイダルシリカでは、良好な研磨速度が得られた。比較例1～3のコロイダルシリカでは、実施例1～3の場合

【表1】

	処理前コロイダルシリカ			pH処理条件			熟成条件		最終コロイダルシリカ			研磨速度(Å/分)	
	シラン	SiO <sub>2</sub> (wt%)	粒子径(nm)	pH	pH調整剤wt%	pH	温度(°C)	時間(hrs)	SiO <sub>2</sub> (wt%)	粒子径(nm)	pH	評価①	評価②
実施例1	TEOS	15.0	35	7.2	20% TMAOH	10.8	90	48	8.0	45	11.1	7400	-
比較例1-1	TEOS	15.0	35	7.2	-	-	-	-	8.0	35	7.2	3800	-
比較例1-2	TEOS	8.0	35	7.2	20% TMAOH	10.8	-	-	8.0	35	10.8	3980	-
比較例1-3	TEOS	8.0	45	11.1	-	-	-	-	8.0	45	11.1	4250	-
実施例2	TMOS	12.0	15	6.8	10% NaOH	10.2	120	8	8.0	22	10.5	5600	-
比較例2-1	TMOS	12.0	15	6.8	-	-	-	-	8.0	15	6.8	3200	-
比較例2-2	TMOS	12.0	15	6.8	10% NaOH	10.2	-	-	8.0	15	10.2	3340	-
実施例3	TMOS	11.0	10	7.7	20% KOH	9.8	180	4	8.0	22	10.5	6700	-
比較例3-1	TMOS	8.0	22	7.7	-	-	-	-	8.0	22	7.7	3680	-
比較例3-2	TMOS	8.0	22	7.7	20% KOH	10.5	-	-	8.0	22	10.5	3710	-
実施例4	TMOS	24.0	60	8.0	20% KOH	9.2	250	1	18.0	83	9.5	-	12300
比較例4-1	TMOS	24.0	60	8.0	-	-	-	-	18.0	60	7.7	-	6280
比較例4-2	TMOS	24.0	85	8.5	20% KOH	9.8	-	-	18.0	86	9.5	-	7710

### 【0050】

【発明の効果】本発明によれば、テトラアルコキシシラン溶液を原料とした研磨用コロイダルシリカであって、

合に比べて研磨速度が劣っていた。

【0047】実施例4、比較例4で得られたコロイダルシリカを用いて、研磨速度評価を行った。研磨装置スピードファム製SH24型を用いて、SUBA600のパッドを使用し、研磨圧力300g/cm<sup>2</sup>、キャリア回転数120rpm、定盤回転数100rpm、コロイダルシリカ流量140ml/minで6インチベアシリコンウエハーを5分間研磨し、その研磨速度を測定することにより評価した。結果は、表1に示す(表中、評価②)。

【0048】表1から明らかなように、実施例4のコロイダルシリカでは、極めて良好な研磨速度が得られた。比較例4のコロイダルシリカでは、実施例4の場合に比べて研磨速度が劣っていた。

【0049】

【表1】

研磨速度の優れたコロイダルシリカを得ることができ  
る。